

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-208198

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

---

(51)Int.Cl. G03C 1/85  
C09K 3/16  
G03C 1/00  
G03C 1/76

---

(21)Application number : 05-307116

(71)Applicant : AGFA GEVAERT AG

(22)Date of filing : 15.11.1993

(72)Inventor : KRAFFT WERNER  
JONAS FRIEDRICH  
LALVANI PREM  
ANDRIES HARTWIG  
MUEES WILLEM

---

(30)Priority

Priority number : 92 4238628    Priority date : 16.11.1992    Priority country : DE

---

(54) PHOTOGRAPHIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating layer capable of preventing sparking and having a mechanical strength required from the mechanical stress produced by a magnetic head by arranging an antistatic layer of photothiophene below or above a transparent magnetic layer.

CONSTITUTION: An antistatic layer of polythiophene is arranged below or above a transparent magnetic layer, and the material is formed with a transparent film substrate having at least one photosensitive layer on the front and the transparent magnetic layer on the rear. The polythiophene should be polyethylene dioxy thiophene, and the polythiophene contains the anion of polycarboxylic acid or polysulfonic acid. More preferably, the magnetic layer contains  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a magnetic pigment, and the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is doped or surface-treated with cobalt.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The photograph ingredient with which the electrostatic prevention layer of the poly thiophene consists of a transparent film base material which is characterized by being arranged under a transparent magnetic layer or in a top, and which has at least one photosensitive layer and a magnetic layer transparent at a tooth back on the upper front face.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001] the photograph ingredient which has transparent magnetic flesh-side length -- U.S. Pat. No. 3,782,947, 4,279,945, 4,302,523 and 4,990,279, WO 91/No. 11750, and the European Patent (EP) -- it is indicated by No. 466,130, 467,300, and 467,535.

[0002] By these transparent magnetic layers, those who process the user of a film and a film can record and call data. To coincidence, a negative film, a positive film, and a copy can be manufactured without loss of quality from these films with the transparency of this layer.

[0003] It distributes in the solvent of a high-boiling point, or the binder solution excluding the binder as the above-mentioned transparent magnetic layer uses gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (it is doped with cobalt if needed, or surface preparation is carried out) as a magnetic pigment and this magnetic pigment is known from manufacture of an audio tape or a video tape.

[0004] The dispersion liquid of the magnetic pigment which can contain various additives (for example, a skid amelioration agent or a hardening agent) in order to improve a mechanical property are usually applied to a film base material from a coater with a slot for the comparatively high viscosity (about 500 to 1000 mPas). A base material can be the film of PET (SIP-PET) which denaturalized by polyethylene terephthalate (PET) and sulfoisophtharate, a polycarbonate (PC), cellulose triacetate (CTA), or cellulose mixing ester.

[0005] It depends for selection of an organic solvent on the conditions of spreading of the binder for the

base material to be used and a magnetic layer, and a spreading machine, and desiccation.

[0006] Generally, magnetic flesh-side length is the first layer which should be applied to a film base material, and, subsequently to an upper front face, a photosensitive photograph layer is applied for the first time. The copolymer of a binder course, for example, 88% of the weight of a vinylidene chloride, 10% of the weight of methyl acrylate, and 2% of the weight of an itaconic acid is applied to the tooth back of a film base material if needed.

[0007] Since it is known that plastic film will come to be charged electrostatic easily when rolling round the high spreading rate and the plastic film in manufacture of a photograph ingredient and rewinding, it happens between spreading processings, and is easy to generate a spark (spark of rewinding), and these sparks pass a transparent film base material, and electrostatic discharge causes early exposure into a photosensitive layer.

[0008] Therefore, it is desirable to offer the magnetic flesh-side length with the electrostatic prevention layer which prevents such a spark. Since such an electrostatic prevention layer prevents to coincidence the inclination for a photograph ingredient to draw dust or decreases greatly to it, to it, it is useful because of both a copy, magnetic recording, and reading.

[0009] Such an electrostatic prevention layer can be applied on a transparent magnetic layer or to the bottom. When applying an electrostatic prevention layer on a magnetic layer, it is required to offer the enveloping layer which has the mechanical strength required of the mechanical stress sake which has the surface property to have to be satisfied with the bottom of usual atmospheric air and a tropical condition of the requirements for the photograph about slipping and adhesiveness, and the magnetic head generates.

[0010] When applying an electrostatic prevention layer to the bottom of a transparent magnetic layer, a magnetic layer cannot act as an insulating layer because of the thickness and a presentation, and, so, the effectiveness of an electrostatic prevention layer cannot be determined by the usual approach of measuring surface conductivity or the inverse number of surface electrical resistance. In that case, it is required to measure the time amount required of disappearance of the electrical potential difference set and applied. By measuring the difference of a frequency under existence of a film or un-existing by introducing the sample of the film which has a magnetic layer and an electrostatic prevention layer into the place of an alternating current between two electrodes for this purpose The damping time of a charge can be determined and the conductivity of a layer can be determined as surface electrical resistance ( $\omega$  / unit square) by applying a transform coefficient to this result.

[0011] The layer containing the antistatic agent of inorganic or electronic conduction nature is suitable because of arrangement of this layer.

[0012] it indicates conventionally -- having -- and -- to some extent -- until -- the antistatic agent actually used again excepted some exceptions, and it had the serious fault, and these faults were led to the pursuit of a suitable antistatic agent, in order to equip the transparent magnetic layer indicated here in electrostatic prevention.

[0013] Vanadium pentoxide is not recommended to use actual for the toxicity. Moreover, it cannot bear addition of an indispensable binder and cannot be made amelioration of the property of a layer. The poly aniline must be eliminated for the color of a high proper.

[0014] Doped SnO<sub>2</sub> will not be able to be used without technical means remarkable for the problem by which it is accompanied at the time of grinding of this matter, and needs to add a viscous binder to altitude at a spreading solution, in order to prevent sedimentation. Therefore, it needs a comparatively expensive spreading system.

[0015] Polystyrene sulfonate is used very frequently for the electrostatic prevention layer, and is easily dissolved in water, therefore it has the serious fault that the electrostatic prevention layer is not eternal.

[0016] The purpose of this invention is offering the electrostatic prevention layer which does not have the above-mentioned fault for the photograph ingredient which has a transparent magnetic layer in a tooth back.

[0017] This time, it was discovered that this problem is solvable using the poly thiophene, especially polyethylene dioxythiophene.

[0018] : in which the poly thiophene has the combination of the following advantage -- electronic conduction nature with almost no color of a proper, the conductive eternity after processing, and the conductive independence of atmospheric relative humidity.

[0019] The photograph ingredients with a transparent film base material can be films, such as an ordinary film, for example, monochrome negative film, monochrome reversal film, a negative color film, a color reversal film and a special film, for example, micro radio GUFAFI, an X-ray diagnosis, and infrared photography.

[0020] A film base material can be the sheet of cellulose acetate especially cellulose triacetate, a polycarbonate, especially polyester. Especially a suitable polyester base material is a base material of the copoly ester which contains other polyester used ordinarily 90-98-mol % of polyethylene terephthalate and % of 2-10-mol polyethylene sulfo isophthalate, and if needed.

[0021] Especially the suitable poly thiophene contains the anion of the carboxylic acid of a polymer, or the sulfonic acid of a polymer. They are manufactured by carrying out the polymerization of the thiophene in oxidation especially according to the Europe patent application public presentation (EP-A) No. 440,957 to the bottom of existence of the carboxylic acid of a polymer or the sulfonic acid of a polymer. In a desirable embodiment, a magnetic pigment is used in the amount of 30-100mg/m<sup>2</sup>, and the poly thiophene (an anion is not included) is used in the amount of 1-20mg/m<sup>2</sup>.

[0022] Especially a magnetic layer has the desiccation layer thickness of 0.5-2 micrometers, and an electrostatic prevention layer has the desiccation layer thickness of 0.05-0.2 micrometers.

[0023] An electrostatic prevention layer is preferably applied to the bottom of a magnetic layer.

[0024]

[Example]

Manufacture 1.1 of an example 1 - 51. polyethylene dioxythiophene A sink and free acids are collected through the column of the glass which contains the ion exchanger of the strong acid of 3l. H<sup>+</sup> mold for 7.5% of the weight of the solution of the sodium salt (molecular weight 40,000 [ about ]) of polystyrene sulfonate of 1l. of manufactures of an isolation PSS acid. It is about 3l. deionized water succeedingly, and this ion exchanger is rinsed. The total volume of the solid-state content of this PSS solution is that [ about 4l. ] about 2.5% of the weight.

[0025] 1.2 Agitate until it introduces potassium persulfate of 60g of manufactures of polyethylene dioxythiophene (PEDT/PSS solution), and 0.5g Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> into 2.5 4l.% of the weight of the PSS solution prepared as mentioned above and dissolves this mixture. Subsequently, it adds, agitating 28.0g 3 and 4-ethylene dioxythiophene, and is made 5kg by deionized water. Subsequently, a reaction mixture is agitated in 20-25 degrees C for 24 hours. This solution is diluted with 5l. water, and the ion exchanger (OH-mold) of the weak base nature humidified with the ion exchanger (H-mold) of strong acid and the 500g water which were humidified with 500g water is added, and this mixture is agitated in a room temperature for 8 hours. Subsequently, an ion exchanger is filtered through the filter cloth of coarse nylon. The solid-state content of this solution: 1.2 % of the weight.

[0026] K<sup>+</sup> and an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-content are inspected analytically. K<sup>+</sup> content should be [ 0.1 or less g/l and Fe content of <450ppm and an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-content ] 4 ppm or less.

[0027] 2. Preparation 2.1 of Solution Used for Spreading of Electrostatic Prevention Layer Electrostatic Prevention Solution (AS<sub>t</sub>-1)

10ml [ of water of 16.7ml of 8.3ml of PEDT/PSS solutions ] acetone [ methanol 65ml ] 2.2 Electrostatic prevention solution (AS<sub>t</sub>-2)

25ml [ of water of 1.7ml of 8.3ml of PEDT/PSS solutions ] acetone [ methanol 65ml ] 2.3 Electrostatic prevention solution (AS<sub>t</sub>-3)

Water 2.4 of 91.7ml of 8.3ml of PEDT/PSS solutions Electrostatic prevention solution (AS<sub>t</sub>-4)

The PSS-Na solution of A:33ml of solutions (13 % of the weight in H<sub>2</sub>O; molecular weight 40,000

[ about ])

It introduces agitating the methanol 600ml acetone solution A of B:300ml of methanol solutions of 65ml of 2ml water in Solution B.

[0028]

3. Preparation of Solution for Enveloping Layer (DS) 3.1 DS-1 DS-2 Cellulose Diacetate (MI) 2 2 (10 % of the Weight in Acetone)

Methanol (ml) 33 53 Acetone (ml) 63 43 Water (ml) 1.7 1.9 Polyethylene dispersion liquid (ml) 0.3 1.0 (5 % of the weight in H<sub>2</sub>O)

4. Preparation 4.1 of Solution of Magnetic Layer Grinding Dispersion Liquid 1 (MD-1)

It mixes agitating the wetting agent of phosphoric ester of 12.5g of needle crystal and 48735g tricresyl phosphate with the ratios 5:1-6:1 of cobalt processing gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 250g, the mean particle diameter of 0.15-0.3 micrometers, and the length/width of face in a container, and temperature is maintained at about 20 degrees C by cooling with water in the meantime.

[0029] A 75ml bulb (the diameter of 1mm and 2mm) is added into this mixture, and this mixture is agitated by the perforated grinding disk whose diameter is about 2 of diameter of container/3. An agitating speed is 1850rpm. The magnetic dispersion liquid which hardly contain an aggregate and which were very excellent are obtained after grinding of 6 hours. Then, the filtration which lets the filter cloth of a coarse mesh pass separates a bulb from magnetic dispersion liquid.

[0030] 4.2 Prepare the grinding dispersion liquid containing grinding dispersion-liquid 2 (MD-2) binder like grinding dispersion liquid 1 as follows.

[0031] 40g cellulose triacetate is dissolved into 646ml a methylene chloride and a 72.5ml methanol. Subsequently, the wetting agent of 5.1g i-cetyl stearate [ a triphenyl phosphate 1.6g ], a 4.8g lauric acid, and 6.4g phosphoric ester is added in this solution.

[0032] When a component is often mixed, this mixture is agitated cooling strongly to the bottom of existence of a bulb at 1900rpm, as it adds slowly and the magnetic pigment indicated by MD-1 [ 160g ] was mentioned above. Although these obtained dispersion liquid have somewhat low extent of pulverizing, an aggregate is not contained as a matter of fact.

[0033] 4.3 Grind for 4 hours, agitating the grinding dispersion-liquid 3 (MD-3)150ml solution of 11% of the weight of polymethylmethacrylate, and the mixture of the same 120g MAG pigment as MD-1 in 150ml 2-methoxy propanol (gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which doped cobalt) by 3000rpm in a pearl mill, and, subsequently dissociate from a bulb.

[0034] 4.4 Dissolve the cellulose triacetate of 75g of spreading solutions of a magnetic layer (MS-1), agitating in a 623ml methylene chloride and a 69ml methanol, and, subsequently add 9.6g triphenyl phosphate, 3.0g i-cetyl stearate, a 232ml acetone, and MD-2 [ 3.21g ].

[0035] This mixture can be violently agitated for 15 minutes in the dissolution machine of an ordinary laboratory (about 2000 rpm), and it can apply to the cellulose triacetate base material which subsequently has not carried out the under coat with a washing roller. wet spreading: -- 56 micrometers and desiccation -- thickness -- spreading:60 mg/m<sup>2</sup> of :2.6micrometer and a magnetic pigment.

[0036] 4.5 Spreading Solution MS-2 [ as / in Spreading Solution MS-2 Spreading Solution MS-1 ]

Prepared : which has the following presentation -- methanol 9.6g triphenyl phosphate of 69ml of 75g of cellulose triacetate 623ml methylene chlorides -- 3.0g i-cetyl stearate, MD-14.6 [ 232ml acetone 3.21g ]

Agitating MS-3 of spreading solution MS-33.21g It adds in the solution (viscosity of a solution: about 1000 mPas(es)) of the 30g polymethylmethacrylate in 400ml an acetone and 400ml methoxy propanol.

And this mixture can be agitated for 15 minutes by 2000rpm, and it can apply to the PET base material which subsequently has a PVDC binder course (88% of the weight of a vinylidene chloride, 10-% of the weight methyl acrylate, 2% of the weight of itaconic acid), and a PEDT electrostatic prevention layer.

[0037] Subsequently, it is used for preparation of the spreading layer of the tooth back which shows the above-mentioned spreading solution in Table 1 (the sequence of a layer leaves a base material).

[0038]

[Table 1]

表 1

実施例	1	2	3	4	5
支持体	CTA	CTA	CTA	CTA	PET
結合層	-	-	-	-	PVDC
静電防止層	AS <sub>t</sub> -2	AS <sub>t</sub> -4	-	-	AS <sub>t</sub> -3
透明な磁気層	MS-2	MS-2	MS-1	MS-1	-
静電防止層	-	-	AS <sub>t</sub> -1	AS <sub>t</sub> -4	-
被覆層	-	-	DS-1	DS-2	-
磁気顔料をもつ被覆層	-	-	-	-	MS-3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の塗布 [mg/m <sup>2</sup> ]	60	60	60	60	60
磁気層の層厚さ [μm]	2.6	2.6	2.7	2.7	1.8
磁気層の接着	+	-	+	+	+
磁気データ：飽和B <sub>s</sub> [G]	2990	2965	2985	2960	2650
残留磁気B <sub>R</sub> [G]	2610	2538	2595	2570	2130
表面抵抗としての導電性 [Ω/単位平方] 純粋な静電防止層*	<2・10 <sup>7</sup>	8・10 <sup>9</sup>	3・10 <sup>7</sup>	3・10 <sup>9</sup>	≥10 <sup>10</sup>
磁気層 (静電防止層上の)	≥7・10 <sup>12</sup>	≥10 <sup>13</sup>	-	-	<0.0064
処理後の表面抵抗 [Ω/単位平方] (永久的)	-	-	9・10 <sup>7</sup>	>10 <sup>13</sup>	-
減衰時間 [ms]	<0.0064	2.5	-	-	<0.0064

\*磁気層をもたない磁気

[0039]: which shows the advantage according [ Table 1 ] to this invention -- 1. -- when applying a transparent magnetic layer to the PSS electrostatic prevention layer of the water-soluble ion source, an adhesive property with this insufficient layer (example 2 reference) is acquired combining the conductivity (this is calculable from the damping time) which is whenever [ middle ].

[0040] 2. Although surface conductivity can be measured directly when applying an PSS electrostatic prevention layer on a magnetic layer, it is not eternal, namely, it is development backward fact top zero (example 4 reference).

[0041] 3. In another side, when applying a PEDT electrostatic prevention layer to the bottom of a magnetic layer according to this invention, it has the adhesive property which was excellent to the base material regardless of the presentation of the binder of a magnetic layer (examples 1 and 5).

[0042] 4. The electrostatic prevention effectiveness of at least two PEDT(s) \*\* is eternal regardless of the location of a layer, namely, don't lose this effectiveness by processing of a layer.

[0043] 5. Arrangement of the PEDT electrostatic prevention layer under a magnetic layer offers the advantage of an addition called magnetic saturation and remnant magnetism higher than some.

[0044] The main descriptions and modes of this invention are as follows.

[0045] The photograph ingredient with which the electrostatic prevention layer of 1 and the poly thiophene consists of a transparent film base material which is characterized by being arranged under a transparent magnetic layer or in a top, and which has at least one photosensitive layer and a magnetic layer transparent at a tooth back on the upper front face.

[0046] 2, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by the poly thiophene being polyethylene dioxythiophene.

[0047] 3, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by the poly thiophene containing the anion of the carboxylic acid of a polymer, or the sulfonic acid of a polymer.

[0048] 4, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by a magnetic layer containing gamma-Fe 2O<sub>3</sub> as a magnetic pigment.

[0049] 5, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 4th term to which gamma-Fe 2O<sub>3</sub> is characterized by doping or carrying out surface treatment with cobalt.

[0050] The photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by for 6 and a magnetic layer containing a magnetic pigment in the amount of 30 – 100 mg/m<sup>2</sup>, and an electrostatic prevention layer containing the poly thiophene (an anion not being included) in the amount of 1 – 20 mg/m<sup>2</sup>.

[0051] 7, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by a film base material consisting of other polyester 90–98–mol % of polyethylene terephthalate, % of 2–10–mol polyethylene sulfo isophthalate, and if needed.

[0052] 8, the photograph ingredient given [ above-mentioned ] in the 1st term characterized by arranging the electrostatic prevention layer under a magnetic layer.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-208198

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/85				
C 0 9 K 3/16	1 0 8 D			
G 0 3 C 1/00	E			
1/76	5 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-307116  
(22)出願日 平成5年(1993)11月15日  
(31)優先権主張番号 P 4 2 3 8 6 2 8. 4  
(32)優先日 1992年11月16日  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390023618  
アグファ-ゲヴエルト・アクチエンゲゼル  
シャフト  
AGFA-GEVAERT AKTIEN  
GESELLSCHAFT  
ドイツ連邦共和国デー51373レーフェルク  
ーゼン・カイザー-ビルヘルム-アレー  
(番地なし)  
(72)発明者 ベルナー・クラフト  
ドイツ連邦共和国デー51377レーフェルク  
ーゼン・ナウエナーシュトラッセ29  
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真材料

(57)【要約】

【構成】 ポリチオフェンの静電防止層が透明な磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

【効果】 本発明の写真材料は、透明性およびすぐれた機械的性質および静電防止性を有する。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリチオフェンの静電防止層が透明な磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 透明な磁気裏引きを有する写真材料は米国特許第3,782,947号、同第4,279,945号、同第4,302,523号および同第4,990,279号、WO91/11750号およびヨーロッパ特許(E P)第466,130号、同第467,300号および同第467,535号に記載されている。

【0002】 これらの透明な磁気層により、フィルムのユーザーやフィルムを処理する者はデータを記録しそして呼び出すことができる。同時に、この層の透明性により、ネガフィルムおよびポジフィルムおよび複写を品質の損失なしにこれらのフィルムから製造することができる。

【0003】 前述の透明な磁気層は磁気顔料として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （必要に応じてコバルトでドーピングされているか、あるいは表面処理されている）を使用し、そしてこの磁気顔料は、オーディオテープまたはビデオテープの製造から知られているように、結合剤を含まず、高沸点の溶媒または結合剤溶液の中に分散されている。

【0004】 機械的性質を改良するために種々の添加剤（例えば、すべり改良剤または硬膜剤）を含有することができる磁気顔料の分散液は、その比較的高い粘度（約500~1000mPas）のために、通常、スロット付き塗布装置からフィルム支持体に塗布される。支持体はポリエチレンテレフタレート(PET)、スルホイソフタル酸で変性されたPET(SIP-PET)、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(CTA)またはセルロース混合エステルフィルムであることができる。

【0005】 有機溶媒の選択は、使用する支持体および磁気層のための結合剤ならびに塗布機の塗布および乾燥の条件に依存する。

【0006】 概して、磁性裏引きはフィルム支持体に塗布すべき最初の層であり、次いで初めて感光性写真層が上表面に塗布される。必要に応じて、結合層、例えば、88重量%の塩化ビニリデン、10重量%のメチルアクリレートおよび2重量%のイタコン酸のコポリマーをフィルム支持体の背面に塗布する。

【0007】 写真材料の製造における高い塗布速度およびプラスチックフィルムを巻き取りそして巻き戻すとき、プラスチックフィルムが容易に静電的に帯電するようになることが知られているために、静電的放電は塗布処理の間に起こり、火花（巻き戻しの火花）を発生しやすく、これらの火花は透明なフィルム支持体を通過しそ

2

して感光性層の中に早期の露光を引き起こす。

【0008】 したがって、このような火花を防止する静電防止層をもつ磁性裏引きを提供することが望ましい。同時に、このような静電防止層は、写真材料がほこりを引き付ける傾向を防止するか、あるいは大きく減少するので、複写と磁気記録および読み取りの両者のために有益である。

【0009】 このような静電防止層を透明な磁気層の上または下に塗布することができる。静電防止層を磁気層の上に塗布する場合、また、通常の大気および熱帯の条件下に滑りおよび粘着性に関する写真の要件を満足しなくてはならない表面性質をもち、ならびに磁気ヘッドが生成する機械的応力のために要求される機械的強さを有する被覆層を提供することが必要である。

【0010】 静電防止層を透明な磁気層の下に塗布するとき、磁気層はその厚さおよび組成のために絶縁層として作用し、それゆえ静電防止層の有効性は表面の導電性または表面抵抗の逆数を測定する通常の方法により決定することができない。その場合において、加えた電圧の消滅に要求される時間を測定することが必要である。この目的で、磁気層および静電防止層を有するフィルムの試料を2つの電極の間において交流の場合の中に導入し、そしてフィルムの存在または不存在下に周波数の差を測定することによって、電荷の減衰時間を決定することができ、そしてこの結果に対して変換係数を適用することによって、表面抵抗( $\Omega$ /単位平方)として層の導電性を決定することができる。

【0011】 無機または電子伝導性の静電防止剤を含有する層はこの層の配置のために適当である。

【0012】 従来記載されそしてある程度までまた実際に使用されている静電防止剤は、多少の例外を除外して、重大な欠点を有し、これらの欠点はここに記載する透明な磁気層を静電防止的に装備するために適当な静電防止剤の探求に導いた。

【0013】 五酸化バナジウムはその毒性のために実際の使用に推奨されない。そのうえ、それは層の性質の改良に必須な結合剤の添加に耐えるすることができない。ポリアニリンは高い固有の色のために排除しなくてはならない。

【0014】 ドーピングした $\text{SnO}_2$ はこの物質の粉碎のとき伴う問題のためにかなりの技術的手段によりはじめて使用することができそして、沈降を防止するために、高度に粘性の結合剤を塗布溶液に添加することが必要である。したがって、それは比較的高価な塗布系を必要とする。

【0015】 ポリスチレンスルホン酸は、静電防止層のために非常に頻繁に使用されており、水に容易に溶解し、したがってその静電防止層が永久的ではないという重大な欠点を有する。

【0016】 本発明の目的は、背面に透明な磁気層を有

(3)

3

する写真材料のための前述の欠点をもたない静電防止層を提供することである。

【0017】今回、この問題はポリチオフェン、とくにポリエチレンジオキシチオフェンを使用して解決することができることが発見された。

【0018】ポリチオフェンは次の利点の組み合わせを有する：ほとんど固有の色をもたない電子伝導性、処理後の導電性の永久性および大気の大気湿度からの導電性の独立性。

【0019】透明なフィルム支持体をもつ写真材料は、普通のフィルム、例えば、黒白ネガフィルム、黒白反転フィルム、カラーネガフィルムおよびカラー反転フィルムならびに特別のフィルム、例えば、マイクロラジオグラフィ、X線診断、赤外線写真などのフィルムであることができる。

【0020】フィルム支持体は、例えば、酢酸セルロース、とくにセルローストリアセテート、ポリカーボネート、とくにポリエステルシートであることができる。とくに適当なポリエステル支持体は、90～98モル%のポリエチレンテレフタレートおよび2～10モル%のポリエチレンスルホニフタレートおよび必要に応じて他の普通に使用されるポリエステルを含有するコポリエステル支持体である。

【0021】適当なポリチオフェンは、とくにポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸のアニオンを含有するものである。それらは、とくに、欧州特許出願公開(E P-A)第440,957号に従いポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸の存在下にチオフェンを酸化的に重合することによって製造される。好ましい実施態様において、磁気顔料を30～100mg/m<sup>2</sup>の量で使用し、そしてポリチオフェン(アニオンを含まない)を1～20mg/m<sup>2</sup>の量で使用する。

【0022】磁気層はとくに0.5～2μmの乾燥層厚さを有し、そして静電防止層は0.05～0.2μmの乾燥層厚さを有する。

【0023】静電防止層は好ましくは磁気層の下に塗布される。

【0024】

【実施例】

#### 実施例1～5

##### 1. ポリエチレンジオキシチオフェンの製造

###### 1.1 遊離PSS酸の製造

1リットルのポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩(分子量約40,000)の7.5重量%の溶液を、3リットルのH<sup>+</sup>型の強酸のイオン交換体を含有するガラスのカラムを通して流し、そして遊離酸を集める。このイオン交換体を引き続いて約3リットルの脱イオン水で\*

4

\*すすぐ。このPSS溶液の固体含量は約2.5重量%、合計の体積は約4リットルのである。

【0025】1.2 ポリエチレンジオキシチオフェンの製造

(PEDT/PSS溶液) 60gの過硫酸カリウムおよび0.5gのFe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を4リットルの2.5重量%の前述したように調製したPSS溶液の中に導入し、そしてこの混合物を溶解するまで攪拌する。次いで28.0gの3,4-エチレンジオキシチオフェンを攪拌しながら添加し、そして脱イオン水で5kgにする。次いで反応混合物を20～25℃において24時間攪拌する。この溶液を5リットルの水で希釈し、そして500gの水で加湿した強酸のイオン交換体(H-型)および500gの水で加湿した弱塩基性のイオン交換体(OH-型)を添加し、そしてこの混合物を室温において8時間攪拌する。次いでイオン交換体を粗いナイロンのフィルタークロスを通して濾過する。この溶液の固体含量：1.2重量%。

【0026】K<sup>+</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量を分析的に検査する。K<sup>+</sup>含量は<450ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は0.1g/l以下そしてFe含量は4ppm以下であるべきである。

【0027】2. 静電防止層の塗布に使用する溶液の調製

###### 2.1 静電防止溶液(AS t-1)

8.3mlのPEDT/PSS溶液  
16.7mlの水  
10mlのメタノール  
65mlのアセトン

###### 2.2 静電防止溶液(AS t-2)

8.3mlのPEDT/PSS溶液  
1.7mlの水  
25mlのメタノール  
65mlのアセトン

###### 2.3 静電防止溶液(AS t-3)

8.3mlのPEDT/PSS溶液  
91.7mlの水

###### 2.4 静電防止溶液(AS t-4)

溶液A：33mlのPSS-Na溶液(H<sub>2</sub>O中の13重量%；分子量約40,000)  
2mlの水

65mlのメタノール

溶液B：300mlのメタノール

600mlのアセトン

溶液Aを溶液Bの中に攪拌しながら導入する。

【0028】

##### 3. 被覆層のための溶液(DS)の調製

###### 3.1

セルロースジアセテート(ml)

DS-1

2

DS-2

2

(4)

5	6	
(アセトン中の10重量%)		
メタノール (ml)	33	53
アセトン (ml)	63	43
水 (ml)	1.7	1.9
ポリエチレン分散液 (ml)	0.3	1.0
(H <sub>2</sub> O中の5重量%)		

## 4. 磁気層の溶液の調製

## 4. 1 粉碎分散液1 (MD-1)

250gのコバルト処理 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、平均粒子直径0.15~0.3 $\mu$ m、長さ/幅の比5:1~6:1をもつ針状結晶

12.5gのリン酸エステルの湿潤剤および

48735gのトリクレシルホスフェート

を容器の中で攪拌しながら混合し、その間温度を水で冷却することによって約20℃に維持する。

【0029】75mlのガラス球(直径1mmおよび2mm)をこの混合物に添加し、そしてこの混合物を直径が容器の直径の約2/3である有孔粉碎ディスクで攪拌する。攪拌速度は1850rpmである。凝集物をほとんど含有しない非常にすぐれた磁性分散液が、6時間の粉碎後に、得られる。引き続いて、ガラス球を粗いメッシュのフィルタークロスを通す濾過により磁性分散液から分離する。

## 【0030】4. 2 粉碎分散液2 (MD-2)

結合剤を含有する粉碎分散液を、次のようにして、粉碎分散液1と同様にして調製する。

【0031】40gのセルローストリアセテートを646mlの塩化メチレンおよび72.5mlのメタノール中に溶解する。次いで、5.1gのトリフェニルホスフェート1.6gのi-セチルステアレート、4.8gのラウリン酸および6.4gのリン酸エステルの湿潤剤をこの溶液に添加する。

【0032】成分がよく混合されたとき、160gのMD-1で記載した磁気顔料をゆっくり添加し、そして前述したようにガラス球の存在下に1900rpmで強く冷却しながらこの混合物を攪拌する。この得られた分散液は微粉碎の程度が多少低い、事実上凝集物を含有しない。

## 【0033】4. 3 粉碎分散液3 (MD-3)

150mlの11重量%のポリメチルメタクリレートの溶液および150mlの2-メトキシプロパノール中の120gのMD-1と同一の磁気顔料(コバルトをドーピングした $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合物をパールミルの中で3000rpmで攪拌しながら4時間粉碎し、次いでガ

ラス球から分離する。

## 【0034】4. 4 磁気層の塗布溶液 (MS-1)

75gのセルローストリアセテートを、623mlの塩化メチレンおよび69mlのメタノールの中に攪拌しながら溶解し、次いで9.6gのトリフェニルホスフェート、3.0gのi-セチルステアレート、232mlのアセトンおよび3.21gのMD-2、を添加する。

【0035】この混合物を普通の実験室の溶解器の中で15分間激しく攪拌(約2000rpm)し、次いで洗浄ローラーにより下塗りをしていないセルローストリアセレート支持体に塗布することができる。湿式塗布: 56 $\mu$ m、乾燥層厚さ: 2.6 $\mu$ m、磁気顔料の塗布: 60mg/m<sup>2</sup>。

## 【0036】4. 5 塗布溶液MS-2

塗布溶液MS-1におけるように調製した塗布溶液MS-2は、次の組成を有する:

75gのセルローストリアセレート

623mlの塩化メチレン

69mlのメタノール

9.6gのトリフェニルホスフェート、

3.0gのi-セチルステアレート、

232mlのアセトン

3.21gのMD-1

## 4. 6 塗布溶液MS-3

3.21gのMS-3を攪拌しながら400mlのアセトンおよび400mlのメトキシプロパノール中の30gのポリメチルメタクリレートの溶液(溶液の粘度: 約1000mPas)に添加し、そしてこの混合物を2000rpmで15分間攪拌し、次いでPVDC結合層(88重量%の塩化ビニリデン、10重量%メチルアクリレート、2重量%のイタコン酸)およびPET静電防止層を有するPET支持体に塗布することができる。

【0037】次いで、前述の塗布溶液を表1に示す背面の塗布層の調製に使用する(層の順序は支持体から出発する)。

【0038】

【表1】

(5)

表 1

実施例	1	2	3	4	5
支持体	CTA	CTA	CTA	CTA	PET
結合層	-	-	-	-	PVDC
静電防止層	AS <sub>t</sub> -2	AS <sub>t</sub> -4	-	-	AS <sub>t</sub> -3
透明な磁気層	MS-2	MS-2	MS-1	MS-1	-
静電防止層	-	-	AS <sub>t</sub> -1	AS <sub>t</sub> -4	-
被覆層	-	-	DS-1	DS-2	
磁気顔料をもつ被覆層	-	-	-	-	MS-3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の塗布 [mg/m <sup>2</sup> ]	60	60	60	60	60
磁気層の層厚さ [μm]	2.6	2.6	2.7	2.7	1.8
磁気層の接着	+	-	+	+	+
磁気データ：飽和B <sub>s</sub> [G]	2990	2965	2985	2960	2650
残留磁気B <sub>r</sub> [G]	2610	2538	2595	2570	2130
表面抵抗としての導電性、 [Ω/単位平方] 純粋な静電防止層*	<2・10 <sup>7</sup>	8・10 <sup>9</sup>	3・10 <sup>7</sup>	3・10 <sup>9</sup>	≥10 <sup>10</sup>
磁気層 (静電防止層上の)	≥7・10 <sup>12</sup>	≥10 <sup>13</sup>	-	-	<0.0064
処理後の表面抵抗 [Ω/単位平方] (永久的)	-	-	9・10 <sup>7</sup>	>10 <sup>13</sup>	-
減衰時間 [ms]	<0.0064	2.5	-	-	<0.0064

## \* 磁気層をもたない磁気

【0039】表1は本発明による利点を示す：

1. 透明な磁気層を水溶性イオン源のPSS静電防止層に塗布する場合、この層の不十分な接着性（実施例2参照）が中程度の導電性（これは減衰時間から計算することができる）と組み合わせて得られる。

【0040】2. PSS静電防止層を磁気層の上に塗布する場合、表面の導電性は直接測定可能であるが、それは永久的でない、すなわち、それは現像後事実上ゼロである（実施例4参照）。

【0041】3. 他方において、PEDT静電防止層を本発明に従い磁気層の下に塗布する場合、それは磁気層

40 の結合剤の組成に無関係に支持体に対してすぐれた接着性を有する（実施例1および5）。

【0042】4. PEDT少なくとも2つの静電防止効果は層の位置に無関係に永久的である、すなわち、この効果は層の処理により損失しない。

【0043】5. 磁気層の下にPEDT静電防止層の配置は、多少より高い磁気飽和および残留磁気という追加の利点を提供する。

【0044】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

50 【0045】1. ポリチオフェンの静電防止層が透明な

(6)

9

磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

【0046】2、ポリチオフェンがポリエチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0047】3、ポリチオフェンがポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸のアニオンを含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0048】4、磁気層が磁気顔料として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0049】5、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がコバルトでドーピング

10

または表面処理されていることを特徴とする上記第4項記載の写真材料。

【0050】6、磁気層が磁気顔料を $30\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ の量で含有し、そして静電防止層がポリチオフェン（アニオンを含まない）を $1\sim 20\text{mg}/\text{m}^2$ の量で含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0051】7、フィルム支持体が90～98モル%のポリエチレンテレフタレート、2～10モル%のポリエチレンスルホイソフタレートおよび必要に応じて他のポリエステルから成ることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0052】8、静電防止層が磁気層の下に配置されていることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 フリードリヒ・ヨナス  
ドイツ連邦共和国デー52066アーヘン・ク  
ルーゲンオーフエン15

(72) 発明者 プレム・ラルバニ  
ドイツ連邦共和国デー51375レーフェルク  
ーゼン・オブラデナーシュトラッセ43

(72) 発明者 ハルトビヒ・アンドリース  
ベルギー・ビー-2640モルツエル・アブリ  
ルワランデ63

(72) 発明者 ウイレム・ミユース  
ベルギー・ビー-3120トレメロ・パールセ  
バーン96